



离子液体参与构筑的微乳液: 离子液微乳液

董彬, 郑利强*

胶体与界面化学教育部重点实验室; 山东大学, 济南 250100

*通讯作者, E-mail: lqzheng@sdu.edu.cn

收稿日期: 2010-04-22; 接受日期: 2010-06-05

摘要 微乳液一般是指两种互不相溶的液体(极性相: 一般为水; 非极性相: 一般为有机溶剂), 在表面活性剂作用下形成的均一透明的热力学稳定体系, 已广泛应用于材料制备、化学合成等领域. 离子液体是熔点低于 100 °C, 完全由离子组成的一类物质, 作为一种“绿色溶剂”, 具有诸多优异的物理化学性质, 又被称为“可设计型溶剂”. 本文综述了离子液体作为极性相、非极性相, 甚至表面活性剂, 构筑的一类微乳液——离子液微乳液, 重点介绍了其物理化学性质的研究进展, 并展望了发展趋势.

关键词

表面活性剂
微乳液
离子液体
离子液微乳液
极性相
非极性相

1 引言

表面活性剂是分子结构中含有双亲基团的一类物质, 即一端为亲水的极性基团(亲水基), 另一端为亲油的非极性基团(疏水基)^[1]. 这种双亲特性使得表面活性剂在一定条件下可以形成聚集体, 如胶束、液晶、微乳液、乳状液、囊泡等^[1, 2]. 其中, 微乳液是一种均一透明的热力学稳定体系, 一般由两种互不相溶的液体(极性相: 一般为水; 非极性相: 一般为有机溶剂)在表面活性剂作用下形成^[3], 已被广泛应用于材料制备、化学合成、生命科学等领域^[4-7].

当今, 环境保护和资源可持续利用倍受关注, 催生了绿色化学的快速发展. 离子液体(ionic liquid)是熔点低于 100 °C, 由有机阳离子和无机或有机阴离子组成的一类物质, 可贡献于绿色化学开发清洁工艺, 被称为“绿色溶剂”^[8]. 不仅如此, 离子液体还具有许多优异的物理化学性质, 如电化学窗口宽、热力学稳定性好、无可燃性以及可以通过改变阴阳离子来调节其对无机物、有机物及聚合物的溶解性^[9]. 基于此, 离子液体已被引入到清洁能源、催化、电化学等领域^[10-13].

在胶体与界面化学领域, 离子液体的研究热点主要为两方面: (1) 离子液体作为溶剂, 传统表面活性剂在其中的聚集行为^[14-16]; (2) 离子液体作为表面活性剂, 其自身的聚集行为^[17, 18]. 其中, 离子液体参与构筑的微乳液, 即离子液微乳液, 结合了离子液体和微乳液的优点, 越来越受到关注^[15]. 本文综述了离子液微乳液的研究进展, 涉及离子液体作为溶剂, 以及长链离子液体作为表面活性剂构筑的微乳液.

2 离子液体作为溶剂

作为“绿色溶剂”出现的离子液体, 研究者们首先将其代替传统的水或有机溶剂, 研究是否能在表面活性剂作用下形成微乳液. 至今, 离子液体作为极性相或非极性相, 以及同时作为极性相和非极性相参与构筑的离子液微乳液均有报道.

2.1 离子液体作为极性相

离子液体作为极性相, 有机溶剂作为非极性相, 是目前研究报道最多的一类离子液微乳液. 2004 年, 韩布兴等^[19]首次报道离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑四

氟硼酸盐([Bmim]BF₄)作为极性溶剂,在表面活性剂 TX-100 的作用下,与非极性溶剂环己烷形成微乳液,三元相图如图 1 所示.通过电导率方法,以环己烷为滴加相,划分了环己烷/[Bmim]BF₄、双连续、[Bmim]BF₄/环己烷三种类型微乳液.动态光散射(DLS)和冷冻蚀刻透射电镜(FF-TEM)实验结果共同表明:当[Bmim]BF₄/TX-100 的摩尔比从 0.2 增加到 1.5 时,[Bmim]BF₄/环己烷型微乳液的粒径从 15 nm 增大到 80 nm,达到了微乳液粒径的上限,[Bmim]BF₄/环己烷型微乳液表现出与传统水/油型微乳液类似的溶胀特性,FF-TEM 也观察到与传统水/油型微乳液相同的表观形貌.随后,韩布兴等^[20]报道压缩 CO₂ 的引入能提高该微乳液增溶 [Bmim]BF₄ 的能力,而且通过调节压力能控制 [Bmim]BF₄/环己烷型微乳液的形成与否.

对于[Bmim]BF₄/TX-100/环己烷三元体系,Eastoe 课题组的小角中子散射(SANS)实验结果表明:该体系可以用椭球模型处理,而且随着 [Bmim]BF₄ 含量的增加,[Bmim]BF₄/环己烷型微乳液的粒径逐渐增大,与韩布兴课题组的 DLS 和 FF-TEM 实验结果吻合^[21].Sarkar 等^[22]使用稳态荧光和时间分辨荧光技术,考察了 [Bmim]BF₄/环己烷型微乳液中香豆素 153 的溶剂化动力学和转动弛豫.[Bmim]BF₄/TX-100 的摩尔比增大,香豆素 153 的转动弛豫时间增大,说明其增溶在微乳液的内核.我们通过等温滴定量热测定了[Bmim]BF₄/环己烷型微乳液随着 [Bmim]BF₄ 含量增加的稀释热,结合维利方程和硬球作用模型得到相应的第二维利系数(b_2). b_2 结果表明:离子液微乳液液滴之间的相互作用大于传统水/油型微乳液,缘于前者具有较大的粒径^[23].当 30 mM CuCl₂ 和 30 mM FeCl₃ 分别加入到 [Bmim]BF₄/环己烷型微乳液时,微乳液的粒径由 58.3 nm 分别增

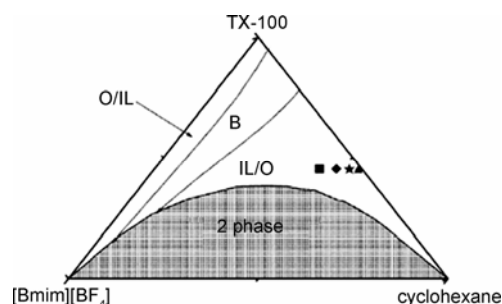


图 1 35 °C 时 [Bmim]BF₄/TX-100/环己烷三元相图

大为 66.5 nm 和 75.8 nm, b_2 的绝对值由 1.41×10^{-18} 分别增大为 1.57×10^{-18} 和 1.86×10^{-18} ,表明微乳液液滴之间的相互作用增强,进一步证实了无盐体系的实验结果.

对于传统的含水微乳液,根据渗滤理论,可以以水为滴加相,通过电导率法划分微乳液类型^[24, 25].然而,对于无水的离子液微乳液,因为离子液体本身是一种盐,所以不能以其为滴加相,通过电导率法划分微乳液类型.韩布兴课题组^[19, 26]研究 [Bmim]BF₄/TX-100/环己烷和 [Bmim]PF₆/TX-100/甲苯三元体系时,以有机溶剂为滴加相,通过电导率法划分微乳液类型.为此,我们研究了 [Bmim]BF₄/TX-100/甲苯三元体系,采用电导率法和循环伏安法共同划分微乳液类型^[27].循环伏安法是划分微乳液类型的一种有力手段,缘于电化学探针的表观扩散系数能够反映微乳液的微观结构和结构转变过程^[28, 29].以甲苯为滴加相,通过电导率法划分了甲苯/[Bmim]BF₄、双连续、[Bmim]BF₄/甲苯三种类型微乳液,与以铁氰化钾 K₃Fe(CN)₆ 为探针通过循环伏安法划分的区域一致(图 2 是循环伏安法划分微乳液类型的典型结果),说明以有机溶剂为滴加相,通过电导率法划分无水的离子液微乳液类型的可行性.

对于[Bmim]BF₄/甲苯型微乳液,我们进一步通过紫外-可见(UV-vis)方法,以甲基橙(MO)和亚甲基蓝(MB)为探针,考察了其微极性^[30].当 [Bmim]BF₄/TX-100 的摩尔比较小时,[Bmim]BF₄ 增溶在 TX-100 的 EO 基团中,并没有微乳液内核的形成,随着 [Bmim]BF₄ 含量的增加,微极性增大;当 [Bmim]BF₄/TX-100 的摩尔比较大时,增溶在 EO 基

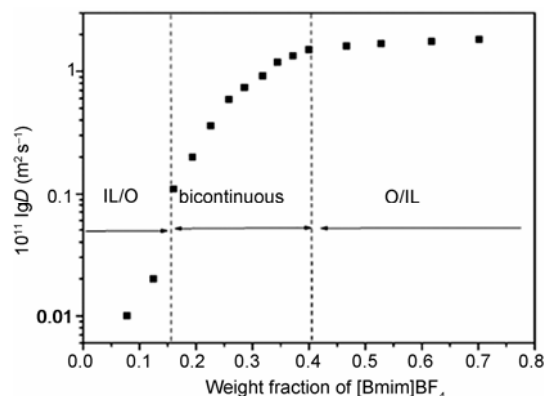


图 2 电化学探针 K₃Fe(CN)₆ 的扩散系数对[Bmim]BF₄ 含量曲线(TX-100 的初始质量分数为 50%)

团中的[Bmim]BF₄达到饱和,新加入的[Bmim]BF₄形成“离子液池”作为微乳液的内核,而且微极性保持不变.对于[Bmim]BF₄/甲苯型微乳液,Voigt课题组^[31]研究发现:当[Bmim]BF₄含量很高时,微乳液液滴相互融合簇集,其粒径高达320 nm.¹H NMR和二维¹H NMR实验结果表明:TX-100的疏水性不强、极性EO基团多、[Bmim]BF₄的特殊分子结构以及甲苯的中强度极性等因素,导致当[Bmim]BF₄含量很高时,过多的[Bmim]BF₄渗入栅栏层,以致甲苯和[Bmim]BF₄之间的界面不明确,从而微乳液液滴相互融合簇集.

我们研究了[Bmim]BF₄/TX-100/对二甲苯三元体系,用电导率法划分了对二甲苯/[Bmim]BF₄、双连续、[Bmim]BF₄/对二甲苯三种类型微乳液,并考察了[Bmim]BF₄/对二甲苯型微乳液形成的驱动力^[32].傅里叶变换红外光谱(FTIR)实验结果表明:随着[Bmim]BF₄含量的增加,TX-100链端-OH的伸缩振动逐渐移向高频区域,因为[Bmim]BF₄的咪唑阳离子与TX-100中EO基团的氧原子之间存在静电相互作用,一定程度上减弱了EO基团之间的氢键相互作用.将含有EO基团的PEG-600和PEG-1000代替TX-100,得到了同样的FTIR实验结果.此外,[Bmim]BF₄中咪唑环上的氢化学位移向低场移动,同样证实了咪唑阳离子与EO基团的氧原子之间的静电相互作用,这正是IL/油型微乳液形成的驱动力,结构示意图如图3所示.然而,这种静电相互作用的

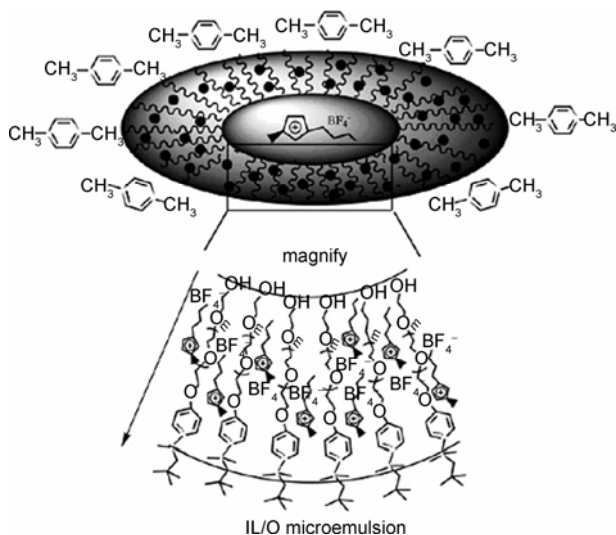


图3 [Bmim]BF₄/对二甲苯型微乳液的结构示意图

强度弱于传统水/油型微乳液中的水化和氢键相互作用.

之后,我们研究了[Bmim]BF₄/TX-100/苯三元体系,考察了少量水对[Bmim]BF₄/苯型微乳液的影响^[33,34].以CoCl₂和MB为探针,UV-vis实验结果证实了[Bmim]BF₄/苯型微乳液中“离子液池”的存在.同时,“离子液池”一旦形成,其极性保持不变,即使加入少量水也没有引起变化,因为加入的水主要以结合水和捕获水的形式分布在微乳液的栅栏层.¹H NMR和¹⁹F NMR实验结果表明:咪唑阳离子与水、BF₄⁻与水、水与水、以及TX-100中EO基团的氧原子与水之间形成氢键网络结构.[Bmim]BF₄/TX-100/对二甲苯三元体系的研究表明:咪唑阳离子与EO基团的氧原子之间的弱静电相互作用是IL/油型微乳液形成的驱动力^[32].水的加入带来多种氢键相互作用,其作用强度远远大于静电相互作用,使栅栏层更牢固,提高了离子液微乳液的稳定性,从而[Bmim]BF₄/苯型微乳液能增溶更多的[Bmim]BF₄.图4是苯的初始质量分数为72%时,[Bmim]BF₄/苯型微乳液增溶[Bmim]BF₄的量对水含量曲线.不加水时,最多可增溶17%的[Bmim]BF₄(相对于微乳液总质量);相同条件下加入8%的水(相对于微乳液总质量)后,增溶[Bmim]BF₄的量达到21%.Bhattacharyya等研究了1-戊基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([Pmim]BF₄)/TX-100/苯三元体系,以及少量水存在时[Pmim]BF₄/苯型微乳液的溶剂化动力学和荧光共振能量转移性质^[35,36].当[Pmim]BF₄/TX-100的摩尔比为1.0时,微乳液的粒径为31.8 nm,加入2%的水后,粒径降为9.3 nm,当水含量为5%时,

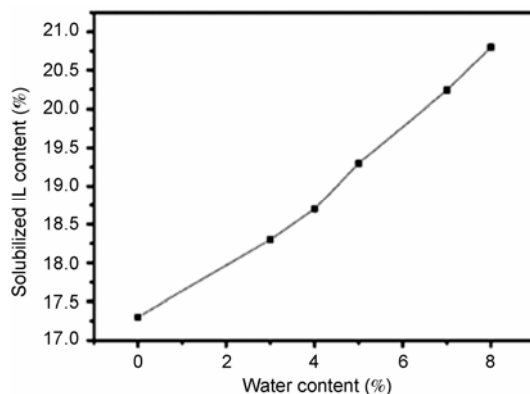
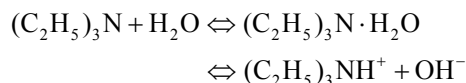


图4 [Bmim]BF₄/苯型微乳液增溶[Bmim]BF₄的量对水含量曲线(苯的初始质量分数为72%)

粒径降为 8.5 nm. 少量水的加入导致 [Pmim]BF₄/苯型微乳液的粒径减小, 同时也减慢了溶剂化动力学过程.

与[Pmim]BF₄/苯型微乳液类似, Sundmacher 等报道少量水的加入使[Bmim]BF₄/环己烷型微乳液的粒径减小^[37]. ¹H NMR 和二维 ¹H NMR 实验结果表明: 未加水时, TX-100 在 [Bmim]BF₄/环己烷界面交错排列, 微乳液液滴为椭球形; 当加入少量水时, 其增溶在微乳液栅栏层的外围, 导致 TX-100 在 [Bmim]BF₄/环己烷界面规则排列, 微乳液液滴变为球形, 同时粒径减小, 变化示意图如图 5 所示. 与少量水对 [Bmim]BF₄/环己烷型微乳液的影响不同, 加入的少量聚合物—聚乙烯吡咯烷酮或 PEG-400 增溶在微乳液的极性内核, 而且随着加入量的增多, 微乳液液滴增大, 表现出与传统水/油型微乳液类似的溶胀特性^[38, 39]. 咪唑阳离子与 TX-100 中 EO 基团的氧原子之间的静电相互作用是 IL/油型微乳液形成的驱动力^[32], 聚合物的加入“稀释”了极性内核 [Bmim]BF₄ 的浓度, 而且与 [Bmim]BF₄ 之间存在相互作用, 在一定程度上减弱了咪唑阳离子与 EO

基团的氧原子之间的静电相互作用, 从而降低了微乳液的稳定性, 即加入聚合物越多, 微乳液区域越小. 程四清等研究了助表面活性剂正丁醇对 [Bmim]BF₄/环己烷型微乳液的影响, 正丁醇的加入增大了离子液微乳液区域, 并提高了该离子液微乳液增溶 [Bmim]BF₄ 的能力^[40]. 我们研究了 [Bmim]BF₄/TX-100/三乙胺三元体系, 并考察了少量水对 [Bmim]BF₄/三乙胺型微乳液的影响^[41]. 与[Bmim]BF₄/苯型微乳液和 [Bmim]BF₄/环己烷型微乳液不同, UV-vis、FTIR 和 ¹H NMR 实验结果表明: 加入的少量水既没有增溶在微乳液内核, 也没有增溶在栅栏层, 而是存在于三乙胺连续相中. 三乙胺是一种有机溶剂, 同时又是一种 Lewis 碱, 与水之间存在如下平衡:



因此, 加入少量水后, [Bmim]BF₄/三乙胺型微乳液液滴周围是一个分布着 OH⁻ 的碱性环境, 而且一些 OH⁻ 会渗入栅栏层, 从而形成一个碱性界面, 这使得该离子液微乳液可以作为模板来合成氢氧化物或氧化物材料.

在微乳液的研究中温度是一个重要因素, 为此我们研究了温度对 [Bmim]BF₄/环己烷和[Bmim]BF₄/甲苯型微乳液的影响^[42]. TX-100 参与形成的传统水/油型微乳液对温度极其敏感, 温度的改变经常带来微观结构的改变, 从水/油型转变为油/水型, 有时甚至出现相分离^[43]. 然而, IL/油型微乳液对温度不敏感, 在很宽的温度范围内仍保持液滴结构. 这是因为水化和氢键相互作用对温度敏感, 而静电相互作用对温度不敏感. DLS 和 FF-TEM 实验结果表明: 温度升高, IL/油型微乳液液滴的粒径增大, 因为 TX-100 的疏水链在有机溶剂中的溶解度随温度升高而增大, 从而微乳液栅栏层的曲率减小. 对于 [Bmim]BF₄/甲苯型微乳液, 温度降低时出现液滴簇, 因为温度降低导致微乳液液滴的粒径减小, 过多的 [Bmim]BF₄ 渗入栅栏层, 从而微乳液液滴相互融合簇集, 这与 Voigt 课题组报道 [Bmim]BF₄ 的含量高时发生 [Bmim]BF₄/甲苯型微乳液液滴相互融合簇集是一致的^[31].

以上报道详细研究了 IL/油型微乳液的微极性、形成机理、少量极性物质以及温度的影响. 我们研究了甲苯/[Bmim]BF₄、环己烷/[Bmim]BF₄、对二甲苯

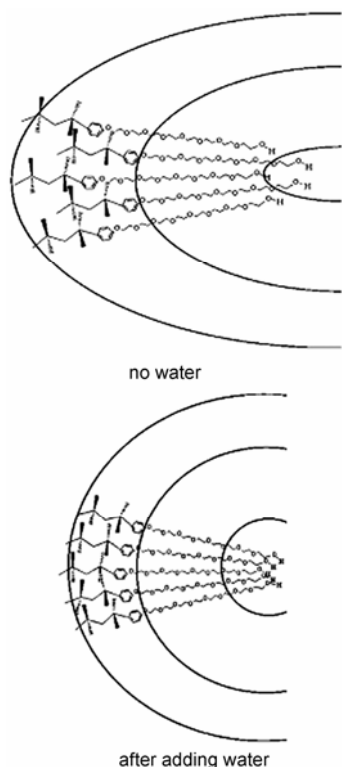


图 5 [Bmim]BF₄/环己烷型微乳液中加水前后 TX-100 在 [Bmim]BF₄/环己烷界面的排列方式示意图

/[Bmim]BF₄ 和苯/[Bmim]BF₄ 型微乳液, 考察了有机溶剂在油/IL 型微乳液形成过程中的作用^[44]. 在 TX-100 和 [Bmim]BF₄ 的混合体系中, 逐渐加入有机溶剂, 体系表现出溶胀特性, 表明油/IL 型微乳液的形成. 加入的有机溶剂为 TX-100 的疏水链提供非极性环境, 导致 TX-100 有序排列, 从而将有机溶剂和 [Bmim]BF₄ 互不相溶的两相分开, 形成油/IL 型微乳液. 二维 ¹H NMR 实验结果表明: 有机溶剂和 TX-100 的疏水链之间的疏水相互作用是油/IL 型微乳液形成的驱动力, 这不同于静电相互作用是 IL/油型微乳液形成的驱动力^[32].

除了咪唑类离子液体作为极性相形成离子液微乳液, Atkin 等报道硝基乙胺(EAN)作为极性相, 在聚醚类非离子表面活性剂(C₁₂E₈)作用下, 与烷烃形成微乳液^[45]. C₁₂E₈ 的亲水基和疏水基, 以及烷烃链长对离子液微乳液的影响与相应的含水微乳液类似. 相比之下, 离子液微乳液的形成需要更高的表面活性剂浓度和更长疏水链的表面活性剂, 因为与水体系相比, 表面活性剂在 EAN 中的疏溶剂作用降低, 在咪唑类离子液体参与构筑的微乳液中也有类似报道^[19, 21].

相比于非离子型表面活性剂参与构筑的离子液微乳液, 离子型表面活性剂作用下形成离子液微乳液的研究报道较少. Koetz 等报道了离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑乙基硫酸盐([EMIm]EtOSO₃)或 1-乙基-3-甲基咪唑己基硫酸盐([EMIm]HexOSO₃)作为极性相, 甲苯作为非极性相, 在十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和助表面活性剂戊醇作用下形成的微乳液. 研究发现: 离子液体(不同阴离子)和助表面活性剂都可以调控离子液微乳液的区域大小和性质^[46]. Koetz 等^[47]还研究了 [EMIm]HexOSO₃ 和水的混合溶剂作为极性相, 甲苯作为非极性相, 在阳离子表面活性剂 CTAB(或阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠)和助表面活性剂戊醇作用下形成的微乳液. 与单独水作为极性相相比, 加入 [EMIm]HexOSO₃ 后, 微乳液区域变大, 而且微乳液液滴的粒径减小.

韩布兴课题组^[48]报道了在氟表面活性剂 *N*-乙基全氟辛基磺酰胺(*N*-EtFOSA)作用下, 离子液体 1,1,3,3-四甲基胍醋酸盐(TMGA)、1,1,3,3-四甲基胍乳酸盐(TMGL)或 1,1,3,3-四甲基胍三氟醋酸盐(TMGT), 在超临界二氧化碳(sc-CO₂)中形成

IL/sc-CO₂ 型微乳液. 胍类离子液体阳离子头基中的 =NH₂⁺ 和氟表面活性剂中 S=O 之间的强氢键相互作用, 以及 sc-CO₂ 与表面活性剂碳氟链之间的疏水相互作用是 IL/sc-CO₂ 型微乳液形成的驱动力. 当 [Bmim]BF₄ 或 [Bmim]PF₆ 代替胍类离子液体, 同样实验条件下不能形成微乳液, 缘于 [Bmim]BF₄ 或 [Bmim]PF₆ 与氟表面活性剂中的 S=O 之间不存在强氢键相互作用. 利用该离子液微乳液, 通过改变增溶 HAuCl₄ 的量, 可以得到 Au 纳米颗粒或 Au 网络结构.

2.2 离子液体作为非极性相

相比于离子液体作为极性相参与构筑的离子液微乳液, 离子液体作为非极性相形成离子液微乳液的研究报道较少. 这类离子液微乳液, 避免使用传统有机溶剂, 是一种绿色环保体系. 韩布兴等^[49]研究了水/TX-100/[Bmim]PF₆ 三元体系, 以亚铁氰化钾 K₄Fe(CN)₆ 为电化学探针, 通过循环伏安法划分了 [Bmim]PF₆/水、双连续、水/[Bmim]PF₆ 三种类型微乳液. DLS 实验结果表明: 对于 [Bmim]PF₆/水型微乳液, 随着 [Bmim]PF₆ 含量的增加表现出溶胀特性. 以 MO 为探针的 UV-vis 实验证明了水/[Bmim]PF₆ 型微乳液的形成, 离子化合物 K₃Fe(CN)₆ 的增溶现象进一步证实了水核的存在.

对于水/TX-100/[Bmim]PF₆ 三元微乳液, Mouchid 等^[50]研究了温度和离子液体含量对相行为的影响, 并绘制了鱼形相图. Sarkar 等^[51]研究了 [Bmim]PF₆/水型微乳液中, 疏水性探针香豆素 153 和亲水性探针香豆素 151 的溶剂化动力学和转动弛豫. [Bmim]PF₆/[TX-100] 的摩尔比增大, 香豆素 153 的转动弛豫时间基本保持不变, 而香豆素 151 的随之增大, 说明两种探针的增溶位置不同, 前者增溶在微乳液的栅栏层, 而后者增溶在微乳液的内核, 增溶位置示意图如图 6 所示. Sarkar 课题组^[52]还研究了水/[Bmim]PF₆ 型微乳液中, 香豆素 153 和香豆素 149 的溶剂化动力学和转动弛豫. 随着水含量的增加, 两种探针的转动弛豫时间都减小, 说明都增溶在微乳液的内核.

韩布兴课题组^[53]将水/TX-100/[Bmim]PF₆ 三元体系中的水用乙二醇(EG)代替, 同样得到三种类型微乳液 [Bmim]PF₆/EG、双连续、EG/[Bmim]PF₆. 我

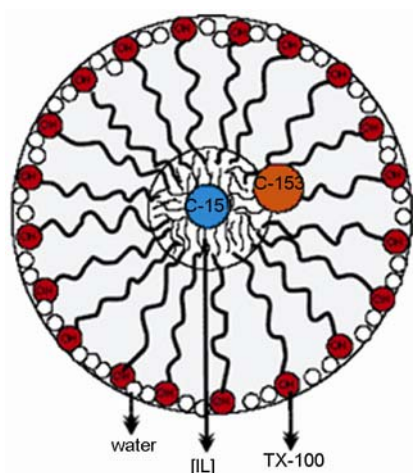


图 6 香豆素 153 和香豆素 151 在 $[\text{Bmim}]\text{PF}_6$ /水型微乳液中的增溶位置示意图

们研究了水/Tween 20/ $[\text{Bmim}]\text{PF}_6$ 三元体系, 划分了三种类型离子液微乳液, 并证实了水/ $[\text{Bmim}]\text{PF}_6$ 型微乳液增溶离子化合物和生物大分子的能力, 将在纳米材料合成和生物分子萃取中有应用前景^[54]. 随后, 我们在该离子液微乳液中成功电化学合成了导电高分子聚(3,4-乙撑二氧噻吩)和聚(3-甲氧基噻吩), 并发现三种类型离子液微乳液中, $[\text{Bmim}]\text{PF}_6$ /水型微乳液最适宜作为电化学合成导电高分子的反应介质^[55, 56]. 离子液体 $[\text{Bmim}]\text{PF}_6$ 不仅作为支持电解质, 而且作为微乳液的一个组分, 在电化学合成过程中提供微环境. 同时, 离子液体的用量大大减少, 成本降低.

Goto 等^[57]报道离子液体 $[\text{OMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ 作为非极性相, 在阴离子表面活性剂 2-乙基己基琥珀酸酯磺酸钠(AOT)和助表面活性剂己醇作用下, 形成了水/IL 型微乳液, 并可以用来增溶蛋白质. AOT 的疏水链与 $[\text{OMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ 的碳氢链之间的疏水相互作用, 以及 AOT 的亲水基与水之间的相互作用是该离子液微乳液形成的驱动力.

2.3 离子液体同时作为极性相和非极性相

作为一种“可设计型溶剂”, 离子液体的物理化学性质可以通过阴离子、阳离子或取代基调节. 因此, 不同极性的离子液体可以作为极性相和非极性相来构筑微乳液, 形成离子液体包离子液体型(IL/IL)微乳液, 然而这方面的研究鲜见报道. 韩布兴等^[58]报道疏水性离子液体 $[\text{Bmim}]\text{PF}_6$ 和亲水性离子液体甲酸丙

基铵(PAF), 在表面活性剂 AOT 的作用下, 形成了 $[\text{Bmim}]\text{PF}_6$ /PAF 型微乳液. 此离子液微乳液的各组分没有挥发性, 将在一些特殊要求的化学反应和材料合成中有潜在应用.

3 离子液体作为表面活性剂

当离子液体拥有足够长的疏水碳链, 分子结构中就同时具有了疏水基和亲水基, 典型的表面活性剂双亲结构, 从而具有了表面活性. 这类具有表面活性的离子液体, 其本身的聚集行为是近年来的研究热点^[18]. 研究发现: 长链咪唑类离子液体在水中的表面活性优于传统阳离子表面活性剂(如烷基三甲基溴化铵), 表现为容易形成胶束、吸附效率和吸附效能大^[59-62].

我们研究了水和对二甲苯互不相溶的两相, 在长链咪唑类离子液体 1-十四烷基-3-甲基咪唑溴化物($[\text{C}_{14}\text{MIm}]\text{Br}$)作用下形成的微乳液, 并考察了其作为光化学反应器的可行性^[63]. Texter 等合成可聚合型表面活性离子液体 1-(2-丙烯酰氧基十一烷基)-3-甲基咪唑溴, 研究其与水、异丙烯甲酯形成的微乳液, 并用于制备聚合物纳米颗粒, 其粒径小于水/ $[\text{C}_{12}\text{MIm}]\text{Br}$ /异丙烯甲酯微乳液中制备的聚合物纳米颗粒^[64].

4 离子液体同时作为溶剂和表面活性剂

离子液体同时作为溶剂和表面活性剂参与构筑的离子液微乳液也有报道. Kunz 等^[65]研究了离子液体 EAN 或 $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ 作为极性相, 长链咪唑类离子液体 $[\text{C}_{16}\text{MIm}]\text{Cl}$ 作为表面活性剂, 癸醇作为助表面活性剂, 十二烷作为非极性相形成的 IL/油型微乳液. 电导率和小角 X 射线散射(SAXS)实验结果表明: EAN/十二烷型微乳液的界面是柔性的, 而 $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ /十二烷型微乳液的界面是刚性的, 导致前者存在渗滤阈值而后者没有. 这提供了一种调节微乳液界面膜性质的途径, 即通过改变极性内核离子液体. Kunz 等^[66]进一步研究发现: EAN/十二烷型微乳液可以在 30~150 °C 范围内稳定存在, 这是传统的含水微乳液无法实现的. 同时, 温度升高, 极性内核离子液体的运动加剧, 相互碰撞的几率增大, 导

致渗透阈值降低.

严锋等^[67]合成了可聚合型表面活性离子液体 1-(2-甲基丙烯酰氧基十一烷基)-3-甲基咪唑溴, 研究了其与 [Bmim]BF₄、苯乙烯形成的微乳液, 并在该体系中聚合得到聚电解质. 随着微乳液中 [Bmim]BF₄ 含量的增加, 聚电解质的电导率增大, 而且温度升高, 聚电解质的电导率也增大. 将苯乙烯用甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯酯或 *N,N*-二甲基丙烯酰胺代替, 用于构筑离子液微乳液并制备聚电解质, 得到了类似的实验结果.

Safavi 课题组报道了长链离子液体 [C₈MIm]Cl 作为表面活性剂, 离子液体 [Bmim]PF₆ 作为非极性相, 与水形成的微乳液^[68]. DLS 和循环伏安技术共同证实了 [Bmim]PF₆/水型微乳液的形成, “离子液池”的存在使该微乳液能增溶维生素 K₃ 和脂溶性探针 4-(4-硝基苯偶氮)邻苯二酚.

致谢 本工作得到国家重点基础研究发展计划(2007CB808004)、国家自然科学基金(20773081)和山东省自然科学基金(Z2007B06)资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 赵国玺, 朱步瑶. 表面活性剂作用原理. 北京: 中国轻工业出版社, 2003
- 2 Shinoda K. The significance and characteristics of organized solutions. *J Phys Chem*, 1985, 89: 2429—2431
- 3 Gradzielski M. Recent development in the characterization of microemulsions. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2008, 13: 263—269
- 4 Tadros TF. *Applied Surfactant: Principle and Applications*. New York: Wiley-VCH, 2005
- 5 Schwuger M-J, Stickdorn K, Schomaecker R. Microemulsions in technical processes. *Chem Rev*, 1998, 95: 849—864
- 6 Boutonnet M, Lögdberg S, Svensson EE. Recent developments in the application of nanoparticles prepared from w/o microemulsions in heterogeneous catalysis. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2008, 13: 270—286
- 7 Yan F, Texter J. Capturing nanoscopic length scales and structures by polymerization in microemulsions. *Soft Matter*, 2006, 2: 109—118
- 8 Weingärtner H. Understanding ionic liquids at the molecular level: facts, problems, and controversies. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 654—670
- 9 Pádua AAH, Costa Gomes MF, Canongia Lopes JNA. Molecular solutes in ionic liquids: a structural perspective. *Acc Chem Res*, 2007, 40: 1087—1096
- 10 Martins MAP, Frizzo CP, Moreira DN, Zanatta N, Bonaccorso HG. Ionic liquids in heterocyclic synthesis. *Chem Rev*, 2008, 108: 2015—2050
- 11 Dahl JA, Maddux BLS, Hutchison JE. Toward greener nanosynthesis. *Chem Rev*, 2007, 107: 2228—2269
- 12 Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chem Rev*, 1999, 99: 2071—2083
- 13 Buzzeeo MC, Evans RG, Compton RG. Non-haloaluminate room-temperature ionic liquids in electrochemistry—a review. *ChemPhysChem*, 2004, 5: 1106—1120
- 14 Hao JC, Zemb T. Self-assembled structures and chemical reactions in room-temperature ionic liquid. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2007, 12: 129—137
- 15 Qiu ZM, Texter J. Ionic liquids in microemulsions. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2008, 13: 252—262
- 16 Greaves TL, Drummond CJ. Ionic liquids as amphiphile self-assembly media. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 1709—1726
- 17 Zhang HB, Zhou XH, Dong JF, Zhang GY, Wang CX. A novel family of green ionic liquids with surface activities. *Sci China Ser B-Chem*, 2007, 50: 238—242

5 结束语

不论是离子液体作为溶剂, 还是离子液体作为表面活性剂, 离子液体引入到微乳液, 一方面有助于改善微乳液的性质、扩大其应用范围, 另一方面可以拓展离子液体自身的应用领域, 以下是几点展望: (1) 目前参与构筑微乳液的离子液体种类很少, 作为一种“可设计型溶剂”, 离子液体的理论种类高达 10¹⁸, 有必要研究更多离子液体形成的微乳液; (2) 非离子表面活性剂参与构筑的离子液微乳液, 无论是物理化学性质(微极性、形成机理), 还是各种因素(极性物质、温度、有机溶剂)的影响, 都研究的十分透彻, 相比之下其他类型表面活性剂形成离子液微乳液的研究有待加强; (3) 离子液微乳液结合了离子液体和微乳液的优点, 将其用于材料合成、催化、有机合成等领域将是一个有意义的研究方向.

- 18 Łuczak J, Hupka J, Thöming J, Jungnickel C. Self-organization of imidazolium ionic liquids in aqueous solution. *Colloid Surf A*, 2008, 329: 125—133
- 19 Gao HX, Li JC, Han BX, Chen WN, Zhang JL, Zhang R, Yan DD. Microemulsions with ionic liquid polar domains. *Phys Chem Chem Phys*, 2004, 6: 2914—2916
- 20 Li JC, Zhang JL, Han BX, Wang Y, Gao L. Compressed CO₂-enhanced solubilization of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate in reverse micelles of Triton X-100. *J Chem Phys*, 2004, 121: 7408—7412
- 21 Eastoe J, Gold S, Rogers SE, Paul A, Welton T, Heenan RK, Grillo I. Ionic liquid-in-oil microemulsions. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 7302—7303
- 22 Chakraborty D, Seth D, Chakraborty A, Sarkar N. Dynamics of solvation and rotational relaxation of coumarin 153 in ionic liquid confined nanometer-sized microemulsion. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 5753—5758
- 23 Li N, Zhang SH, Zheng LQ, Gao YA, Yu L. Second virial coefficient of bmimBF₄/Triton X-100/cyclohexane ionic liquid microemulsion as investigated by microcalorimetry. *Langmuir*, 2008, 24: 2973—2976
- 24 De Gennes PG, Taupin C. Microemulsions and the flexibility of oil/water interfaces. *J Phys Chem*, 1982, 86: 2294—2304
- 25 Ponton A, Bose TK, Delbos G. Dielectric study of percolation in an oil-continuous microemulsions. *J Chem Phys*, 1991, 94: 6879—6886
- 26 Li JC, Zhang JL, Gao HX, Han BX, Gao L. Nonaqueous microemulsion-containing ionic liquid [Bmim][PF₆] as polar microenvironment. *Colloid Polym Sci*, 2005, 283: 1371—1375
- 27 Gao YA, Wang SQ, Zheng LQ, Han SB, Zhang X, Lu DM, Yu L, Ji YQ, Zhang GY. Microregion detection of ionic liquid microemulsions. *J Colloid Interface Sci*, 2006, 301: 612—616
- 28 Mackay RA, Myers SA, Bodalbhai L, Brajter-Toth A. Microemulsion structure and its effect on electrochemical reactions. *Anal Chem*, 1990, 62: 1084—1090
- 29 Mo CS. 1,5-Order differential electroanalysis on Triton X-100 microemulsion. *Langmuir*, 2002, 18: 4047—4053
- 30 Li N, Gao YA, Zheng LQ, Zhang J, Yu L, Li XW. Studies on the micropolarities of bmimBF₄/TX-100/toluene ionic liquid microemulsions and their behaviors characterized by UV-visible spectroscopy. *Langmuir*, 2007, 23: 1091—1097
- 31 Gao YA, Voigt A, Hilfert L, Sundmacher K. Nanodroplet cluster formation in ionic liquid microemulsion. *ChemPhysChem*, 2008, 9: 1603—1609
- 32 Gao YA, Zhang J, Xu HY, Zhao XY, Zheng LQ, Li XW, Yu L. Structural studies of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate/TX-100/*p*-xylene ionic liquid microemulsions. *ChemPhysChem*, 2006, 7: 1554—1561
- 33 Gao YA, Li N, Zheng LQ, Zhao XY, Zhang J, Cao Q, Zhao MW, Li Z, Zhang GY. The effect of water on the microstructure of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate/TX-100/benzene ionic liquid microemulsions. *Chem Eur J*, 2007, 13: 2661—2670
- 34 Gao YA, Li N, Zheng LQ, Bai XT, Yu L, Zhao XY, Zhang J, Zhao MW, Li Z. Role of solubilized water in the reverse ionic liquid microemulsion of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate/TX-100/benzene. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 2506—2513
- 35 Adhikari A, Sahu K, Dey S, Ghosh S, Mandal U, Bhattacharyya K. Femtosecond solvation dynamics in a neat ionic liquid and ionic liquid microemulsion: excitation wavelength dependence. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 12809—12816
- 36 Adhikari A, Das DK, Sasmal DK, Bhattacharyya K. Ultrafast FRET in a room temperature ionic liquid microemulsion: a femtosecond excitation wavelength dependence study. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 3737—3743
- 37 Gao YA, Hilfert L, Voigt A, Sundmacher K. Decrease of droplet size of the reverse microemulsion 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate/Triton X-100/cyclohexane by addition of water. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 3711—3719
- 38 Gao YA, Voigt A, Hilfert L, Sundmacher K. Effect of polyvinylpyrrolidone on the microstructure of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate/Triton X-100/cyclohexane microemulsions. *Colloid Surface A*, 2008, 329: 146—152
- 39 Li N, Zhang SH, Li XW, Yu L, Zheng LQ. Effect of polyethylene glycol (PEG-400) on the 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate-in-cyclohexane ionic liquid microemulsion. *Colloid Polym Sci*, 2009, 287: 103—108
- 40 Cheng SQ, Han F, Wang YR, Yan JF. Effect of cosurfactant on ionic liquid solubilization capacity in cyclohexane/TX-100/1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate microemulsions. *Colloid Surface A*, 2008, 317: 457—461
- 41 Li N, Cao Q, Gao YA, Zhang J, Zheng LQ, Bai XT, Dong B, Li Z, Zhao MW, Yu L. States of water located in the continuous organic phase of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate/Triton X-100/triethylamine reverse microemulsions. *ChemPhysChem*, 2007, 8: 2211—2217
- 42 Gao YA, Li N, Hilfert L, Zhang SH, Zheng LQ, Yu L. Temperature-induced microstructural changes in ionic liquid-based microemulsions. *Langmuir*, 2009, 25: 1360—1365
- 43 Shinado K. *Solvent Properties of Surfactant Solutions*. New York: Marcel Dekker, 1967
- 44 Gao YA, Li N, Zhang SH, Zheng LQ, Li XW, Dong B, Yu L. Organic solvents induce the formation of oil-in-ionic liquid microemulsion

- aggregations. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 1389—1395
- 45 Atkin R, Warr GG. Phase behavior and microstructure of microemulsions with a room-temperature ionic liquid as the polar phase. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 9309—9316
- 46 Rabe C, Koetz J. CTAB-based microemulsions with ionic liquids. *Colloids Surf A*, 2010, 354: 261—267
- 47 Rojas O, Koetz J, Kosmella S, Tiersch B, Wacker P, Kramer M. Structural studies of ionic liquid-modified microemulsions. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 333: 782—790
- 48 Liu JH, Cheng SQ, Zhang JL, Feng XY, Fu XG, Han BX. Reverse micelles in carbon dioxide with ionic-liquid domains. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 3313—3315
- 49 Gao YA, Han SB, Han BX, Li GZ, Shen D, Li ZH, Du JM, Hou WG, Zhang GY. TX-100/water/1-butyl-methylimidazolium hexafluorophosphate microemulsion. *Langmuir*, 2005, 21: 5681—5684
- 50 Anjum N, Guedeau-Boudeville M-A, Stubenrauch C, Mourchid A. Phase behavior and microstructure of microemulsions containing the hydrophobic ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 239—244
- 51 Seth D, Chakraborty A, Setua P, Sarkar N. Interaction of ionic liquid with water in ternary microemulsions (Triton X-100/water/1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate) probed by solvent and rotational relaxation of coumarin 153 and coumarin 151. *Langmuir*, 2006, 22: 7768—7775
- 52 Seth D, Chakraborty A, Setua P, Sarkar N. Interaction of ionic liquid with water with variation of water content in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([Bmim][PF₆])/TX-100/water ternary microemulsions monitored by solvent and rotational relaxation of coumarin 153 and coumarin 490. *J Chem Phys*, 2007, 126: 224512
- 53 Cheng SQ, Fu XG, Liu JH, Zhang JL, Zhang ZF, Wei YL, Han BX. Study of ethylene glycol/TX-100/ionic liquid microemulsions. *Colloid Surface A*, 2007, 302: 211—215
- 54 Gao YA, Li N, Zheng LQ, Zhao XY, Zhang SH, Han BX, Hou WG, Li GZ. A cyclic voltammetric technique for the detection of micro-regions of bmimPF₆/tween 20/H₂O microemulsions and their performance characterization by UV-Vis spectroscopy. *Green Chem*, 2006, 8: 43—49
- 55 Dong B, Zhang SH, Zheng LQ, Xu JK. Ionic liquid microemulsions: a new medium for electropolymerization. *J Electroanal Chem*, 2008, 619-620: 193—196
- 56 Dong B, Xu JK, Zheng LQ, Hou J. Electrodeposition of conductive poly(3-methoxythiophene) in ionic liquid microemulsions. *J Electroanal Chem*, 2009, 628: 60—66
- 57 Moniruzzaman M, Kamiya N, Nakashima K, Goto M. Formation of reverse micelles in a room-temperature ionic liquid. *ChemPhysChem*, 2008, 9: 689—692
- 58 Cheng SQ, Zhang JL, Zhang ZF, Han BX. Novel microemulsions: ionic liquid-in-ionic liquid. *Chem Commun*, 2007, 2497—2499
- 59 Dong B, Li N, Zheng LQ, Yu L, Inoue T. Surface adsorption and micelle formation of surface active ionic liquids in aqueous solution. *Langmuir*, 2007, 23: 4178—4182
- 60 Dong B, Zhang J, Zheng LQ, Wang SQ, Li XW, Inoue T. Salt-induced viscoelastic wormlike micelles formed in surface active ionic liquid aqueous solution. *J Colloid Interface Sci*, 2008, 319: 338—343
- 61 Dong B, Zhao XY, Zheng LQ, Zhang J, Li N, Inoue T. Aggregation behavior of long-chain imidazolium ionic liquids in aqueous solution: micellization and characterization of micelle microenvironment. *Colloid Surf A*, 2008, 317: 666—672
- 62 Dong B, Gao YA, Su YJ, Zheng LQ, Xu JK, Inoue T. Self-aggregation behavior of fluorescent carbazole-tailed imidazolium ionic liquids in aqueous solutions. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 340—348
- 63 Li XW, Zhang J, Zheng LQ, Chen B, Wu LZ, Lv FF, Dong B, Tung C-H. Microemulsions of *N*-alkylimidazolium ionic liquid and their performance as microreactors for the photocycloaddition of 9-substituted anthracenes. *Langmuir*, 2009, 25: 5484—5490
- 64 Feng Y, John T. Surfactant ionic liquid-based microemulsions for polymerization. *Chem Commun*, 2006, 2696—2698
- 65 Zech O, Thomaier S, Bauduin P, Rück T, Touraud D, Kunz W. Microemulsions with an ionic liquid surfactant and room temperature ionic liquids as polar pseudo-phase. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 465—473
- 66 Zech O, Thomaier S, Kolodziejewski A, Touraud D, Grillo I, Kunz W. Ionic liquids in microemulsions—a concept to extend the conventional thermal stability range of microemulsions. *Chem Eur J*, 2010, 16: 783—786
- 67 Yu SM, Yan F, Zhang XW, You JB, Wu PY, Lu JM, Xu QF, Xia XW, Ma GL. Polymerization of ionic liquid-based microemulsions: a versatile method for the synthesis of polymer electrolytes. *Macromolecules*, 2008, 41: 3389—3392
- 68 Safavi A, Maleki N, Farjami F. Phase behavior and characterization of ionic liquids based microemulsions. *Colloid Surf A*, 2010, 355: 61—66

Microemulsions based on ionic liquids: Ionic liquid microemulsions

DONG Bin & ZHENG LiQiang

Key Laboratory of Colloid and Interface Chemistry, Ministry of Education; Shandong University, Jinan 250100, China

Abstract: Microemulsions are transparent and thermodynamically stable dispersions of two immiscible solvents (usually water as the polar phase and oil as the apolar phase) stabilized by a surfactant, which have been extensively applied in many fields such as material synthesis and chemical reactions. Ionic liquids, combinations of cations and anions with the melting point lower than 100 °C, are novel environmentally benign “green solvents” and “designer solvents” and have amazing physicochemical properties. This paper focuses on the physicochemical properties of a new type of microemulsions based on ionic liquids, ionic liquid microemulsions, in which ionic liquids serve as the polar phase, the apolar phase, or the surfactant. The trend for future research is also prospected.

Keywords: surfactant, microemulsion, ionic liquids, ionic liquid microemulsions, polar phase, apolar phase